

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 339 240  
A2**

12

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 89104664.1

51

Int. Cl.4: D04H 1/56

22

Anmeldetag: 16.03.89

30

Priorität: 29.03.88 DE 3810596

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.11.89 Patentblatt 89/44

64

Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE ES FR GB IT NL

71

Anmelder: BAYER AG

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72

Erfinder: Nyssen, Peter-Roger, Dipl.-Ing.  
Magnolienstrasse 6  
D-4047 Dormagen 11(DE)  
Erfinder: Wagner, Wolfram, Dr.  
Zeisigstrasse 9  
D-4047 Dormagen 1(DE)

54

Feinstfasern aus Polyphenylensulfid.

57

Fasern, Faservliese oder Faserhautwerke aus Polyphenylensulfid (PPS) bzw. aus Mischungen von PPS mit anderen Polymeren werden durch einen Schmelzspinnprozeß erzeugt, bei dem die Schmelzefäden durch ein im wesentlichen parallel dazu mit Schall- oder Überschallgeschwindigkeit strömendes, gasförmiges Medium ausgezogen und unter die Schmelztemperatur abgekühlt werden, wobei durch gleichzeitige Deformation und Abkühlung amorphe Fein- bzw. Feinstfasern (17) endlicher Länge entstehen, die zu einem Faservlies oder Faserhautwerk abgelegt werden.

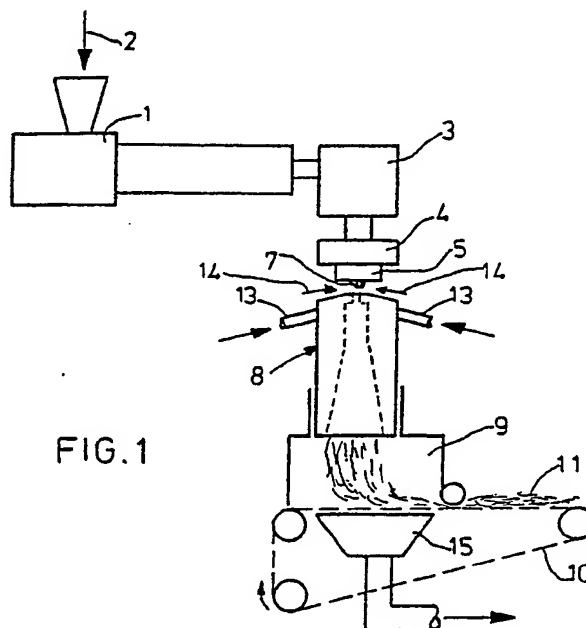


FIG.1

EP 0 339 240 A2

## Feinstfasern aus Polyphenylensulfid

Die Erfindung betrifft Fasern, Faservliese oder Faserhaufwerke auf der Basis von Polyphenylensulfid und Verfahren zur Herstellung solcher Produkte.

Die Herstellung von Polyphenylensulfidfasern (PPS-Fasern) durch Verspinnen einer PPS-Schmelze ist bekannt. Gemäß EP 171 021 werden aus den zur Stoffgruppe der Polyphenylensulfide gehörenden Polyarylsulfiden durch Schmelzspinnen Fasern und Filamente hergestellt.

Bisher sind jedoch keine aus Feinstfasern endlicher Länge bestehenden Faservliese oder Faserhaufwerke aus Polyphenylensulfid bekannt. Fasergebilde dieser Art können bekanntlich zu Matten oder Bahnen weiterverarbeitet werden und haben vielfältige Anwendungsmöglichkeiten.

Beim Arbeiten mit PPS-Schmelzen hat sich auch herausgestellt, daß solche Schmelzen leicht an der Oberfläche oxidieren, wodurch die Produktqualität der durch Schmelzspinnen erzeugten Fasern beeinträchtigt wird.

Dieses Problem ist umso gravierender, je feiner die Fasern sind, d.h. je größer das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ist.

Hier setzt die Erfindung an. Es liegt die Aufgabe zugrunde, aus Fein- bzw. Feinstfasern bestehende Vliese oder Haufwerke mit hoher Faserqualität durch eine gezielte Weiterverarbeitung der aus einer Spinn Düse austretenden Polymerschmelzeströme auf der Basis von reinem Polyphenylensulfid oder Mischungen von Polyphenylensulfid mit anderen Polymeren (PPS-Polymerblends) herzustellen. Dabei soll die oben erwähnte Beeinträchtigung der Faserqualität durch oberflächliche Oxidation soweit wie möglich ausgeschlossen werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Polymer-Fasern auf der Basis von PPS mit einem mittleren Faserdurchmesser  $< 6 \mu\text{m}$ , vorzugsweise  $0,2 \mu\text{m}$  bis  $6 \mu\text{m}$ , dadurch erzeugt werden, daß die Polymer-Schmelzeströme durch ein im wesentlichen parallel dazu strömendes, längs einer Zone von 2 mm bis 100 mm, vorzugsweise 2 mm bis 50 mm, und in einem lateralen Abstand von 2 mm bis 30 mm von den Austrittsbohrungen Schall- oder Überschallgeschwindigkeit erreichendes gasförmiges Medium ausgezogen und unter die Schmelzetemperatur abgekühlt werden, wobei durch gleichzeitige Deformation und Abkühlung amorphe Fein- bzw. Feinstfasern endlicher Länge entstehen, die zu einem Faservlies oder Faserhaufwerk abgelegt werden.

Eine Variante zur Erzeugung solcher Fasern besteht darin, daß die Schmelzeströme zusätzlich durch Einwirkung eines auf die Schmelzeströme im wesentlichen längs einer Zone von 1 mm bis 30

mm, vorzugsweise 2 mm bis 10 mm, im Anschluß an die Austrittsbohrungen einwirkendes statisches Druckgefälle ausgezogen werden. Dem Faserbildungsprozeß liegt also hier einerseits ein direktes Druckgefälle und andererseits die Beschleunigung durch das parallel strömende gasförmige Medium zugrunde.

Fasern mit hoher Produktqualität kann man in vorteilhafter Weise erhalten, wenn mit Schmelzen einer Spinnviskosität von 2 Pas bis 250 Pas, vorzugsweise 80 Pas bis 150 Pas und mit einer Schmelzetemperatur von  $T_s = 310^\circ\text{C}$  gearbeitet wird.

Es wurde gefunden, daß die so erzeugten Fasern auf der Basis von PPS einer engen Gaußschen Verteilung mit einem Variationskoeffizient  $< 50\%$ , vorzugsweise zwischen  $10\%$  und  $35\%$ , gehorchen und ohne thermische Fixierung eine Festigkeit von 0,4 bis 1,1 GPa und eine Dehnung von 20 bis 80 % und nach thermischer Fixierung unter Spannung eine Festigkeit von 0,6 bis 1,1 GPa und eine Dehnung von  $10\%$  bis  $30\%$  aufweisen. Das Verfahren zur Herstellung solcher PPS-Fasern ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß aus Spinnbohrungen austretende Polymer-Schmelzeströme auf der Basis von PPS unter der Einwirkung eines parallel dazu strömenden Inertgases mit einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  bis  $280^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $80^\circ\text{C}$  bis  $200^\circ\text{C}$ , zu endlich langen Feinfasern ausgezogen und unter die Schmelzetemperatur abgekühlt werden.

Zweckmäßig erfolgt durch Einwirkung der heißen Inertgase eine thermische Fixierung der Fasern direkt im Anschluß an den Faserbildungsprozeß.

Alternativ können die aus der Zieh Düse austretenden Fasern nachträglich einer thermischen Fixierung mittels Kalander oder durch Inertgase mit einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  bis  $260^\circ\text{C}$  vorzugsweise in mehreren Stufen thermisch fixiert werden.

Ferner hat sich herausgestellt, daß man Fasern bzw. Faserhaufwerke mit besonders geringer Schrumpfung erzeugen kann, wenn als Ausgangsmaterial für die Polymerschmelze Mischungen von PPS (PPS-Polymerblends) und Polybutylenterephthalat mit einem Mischungsverhältnis von 2:1 bis 10:1, vorzugsweise 4:1 bis 8:1, verwendet werden.

Die neuen PPS-Fasern sind in ihren mechanischen Eigenschaften den bekannten PPS-Fasern überlegen. Sie weisen insbesondere eine höhere Reißfestigkeit auf. Diese günstigen Eigenschaften sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß Oxidationsprozesse beim Verspinnen aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeit in der Zieh Düse weitgehend vermieden werden können.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von

Zeichnungen und Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1 ein Verfahrensschema zur Herstellung von PPS-Feinstfasern nach dem Ziehdüsenverfahren,

Figur 2 die Spinn Düse und den Zieh Düsen eintritt,

Figur 3 eine Vorrichtung, bei der die Faserbildung aufgrund eines statischen Druckgefälles und der Beschleunigung durch einen Gasstrom erfolgt und

Figure 4 eine typische Faserdurchmesser-Verteilung für die neuen PPS-Feinstfasern.

#### Beispiel 1

Gemäß Figur 1 wird mittels des Extruders 1 PPS-Granulat 2 bei einer Temperatur von 320 °C erschmolzen und mittels der Spinnpumpe 3 über den Schmelzefilter 4 der Spinn Düse 5 mit einem Druck von 6 bar zugeführt. Die Schmelze besitzt bei dieser Temperatur eine Viskosität von 50 Pas. Die aus den Austrittsbohrungen 6 der Spinn Düse 7 (Figur 2 und Figur 3) austretende Schmelze wird in der unterhalb der Spinn Düse 5 angeordneten gasdynamischen Zieh Düse 8 zu Feinstfasern ausgezogen und in der Sammelkammer 9 auf einem Transportband 10 zu einem Faservlies 11 abgelegt. Eine detaillierte Erläuterung des Aufbaus und der Wirkungsweise der Zieh Düse 8 findet sich z.B. in EP 38 989 und EP 66 506. Verantwortlich für den Zerfaserungs- und Auszieheffekt in der Zieh Düse 8 ist ein Druckgefälle längs der Achse der Zieh Düse, das in bekannter Weise durch Treibstrahlen 12 erzeugt wird (Figur 2). Als Treibmittel dient hier Druckluft mit einer Temperatur von 50 °C bis 100 °C und einem Ruhedruck von 10 bar, die über die Anschlüsse 13 zugeführt wird. Aufgrund des Druckgefälles wird an der Zieh Düse atmosphärische Luft 14 mit einer Temperatur von 20 °C bis 30 °C angesaugt. Treibmittel und Sauggas werden unterhalb der Ablagekammer 9 und des Transportbandes 11 durch den Absaugkasten 15 abgezogen.

Die Temperatur der Spinn Düse 5 wird auf einem Wert im Bereich von 300 °C bis 350 °C konstant gehalten. Der Massendurchsatz pro Spinnbohrung beträgt 2,5 g/min.

Die so erhaltenen Fasern 11 besitzen die in Figur 4 dargestellte Faserdurchmesser-Verteilung mit einem mittleren Faserdurchmesser von 4,1 µm und einem Variationskoeffizienten von 33 %.

In dem Diagramm nach Figur 4 ist als Ordinate die Summe der Häufigkeiten aller vorkommenden Faserdurchmesser aufgetragen, die jeweils unterhalb eines auf der Abszisse dargestellten Fasergrenzdurchmessers liegen. Daraus ist zu erkennen,

daß Fasern mit einem Durchmesser <2 µm und >8 µm praktisch nicht mehr vorkommen.

#### 5 Beispiel 2

Mit derselben Apparatur (Figur 1 und Figur 2), jedoch unter Verwendung von Stickstoff mit einer Temperatur von 150 °C als Sauggas 14 wurden die Schmelzefäden unter sonst gleichen Bedingungen zu Feinstfasern mit einem Durchmesser von 1,5 µm bei einer Standardabweichung von 0,6 µm zerfasert und ausgezogen, die wiederum als Vlies 11 auf dem Transportband 10 abgeschieden wurden. Das so erzeugte Vlies zeichnet sich dadurch aus, daß es schrumpffrei ist.

#### 20 Beispiel 3

Ebenfalls mit der gleichen Apparatur und unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurde ein Faservlies erzeugt, das im Anschluß an die Faserablage einer thermischen Fixierung mit heißen Inertgas unterzogen wurde. Dabei wurde das Vlies zonenweise Temperaturen von 80 °C bis 260 °C ausgesetzt. Diese Maßnahmen wurden ebenfalls angewandt, um einen Materialschrumpf zu verhindern.

#### 30 Beispiel 4

Das bei den vorbeschriebenen Ausführungsbeispielen angewandte Zieh Düsenverfahren kann auch in der Weise modifiziert werden, daß der Schmelzestrom zunächst durch ein hohes statisches Druckgefälle zerfasert wird und anschließend wiederum durch einen parallel strömenden Gasstrom ausgezogen wird (siehe Fig. 3). Zu diesem Zweck bildet die Spinn Düse 5 zusammen mit der nachgeschalteten Zieh Düse 8 ein geschlossenes System. Die Schmelze 16 wird wie bei der Anordnung nach Figur 2 über ein Schmelzefilter dem Spinn Düse 7 mit der Austrittsbohrung 6 zugeführt. Im Gegensatz zu der Vorrichtung nach Figur 2 ist jedoch zwischen der Unterkante der Spinn Düse 5 und der Oberkante der Zieh Düse 8 rotationssymmetrisch um die Achse ein abgedichteter (18) geschlossener Druckraum 19 angeordnet. Dem allseitig geschlossenen Druckraum kann über die Bohrungen 20 Inertgas unter Druck zugeführt werden.

So wurde z.B. das inerte Druckgas mit einer Temperatur von 350 °C und bei einem absoluten Druck von 10 bar in den Druckraum 19 eingebracht. Die Faserbildung 17 findet dann direkt in dem Druckgefälle und weiterhin aufgrund der aus dem Druckgefälle resultierenden Gasströmung

(größter Druck im Druckraum 19) in der auf den Druckraum folgenden Lavalldüse 21 und dem nachgeschalteten Stoß diffusor 22 statt. Die Ablage der Fasern 17 zum Vlies 11 erfolgt in der gleichen Weise wie bei der Vorrichtung nach Figur 1 und 2. Mit den zuvor beschriebenen Betriebsschritten Betriebsbedingungen wurden mit Hilfe dieser Variante Feinstfasern mit einem mittleren Faserdurchmesser von 0,6  $\mu\text{m}$  und einer Standardabweichung von 0,4  $\mu\text{m}$  hergestellt.

Eine weitere Verfahrensvariante zur Herstellung der erfindungsgemäßen PPS-Fasern besteht darin, daß die aus der Spinnndüse austretenden Schmelzeströme in einem daran anschließenden offenen Raum (Freiraum) durch Heißluft mit hoher Geschwindigkeit im wesentlichen in Strömungsrichtung angeblasen werden. In diesem Fall kann also die auf die Spinnndüse folgende Ziehndüse oder Lavalldüse entfallen. Das Verfahren ist unter dem Namen "Melt-Blown-Verfahren" bekannt und wird z.B. in dem US-Patent 40 48 364 detailliert beschrieben. Es eignet sich insbesondere zur Verarbeitung von niedrigviskosen Schmelzen.

Als Ausgangsmaterial wurde in allen Fällen Polyphenylsulfid in Form von Granulat verwendet. Besonders geeignet sind die zur Gruppe der Polyphenylsulfide gehörenden Polyarylsulfide, deren Herstellung und Eigenschaften in EP 171 021 näher beschrieben sind.

## Ansprüche

1. Fasern, Faservliese oder Faserhaufwerke aus Polyphenylsulfid (PPS), oder Mischungen aus PPS mit anderen Polymeren, die durch Weiterverarbeitung der aus einer Spinnndüse mit mindestens einer Bohrung mit einem Durchmesser von 0,05 mm bis 2 mm austretenden Polymer-Schmelzeströme erhalten werden, dadurch gekennzeichnet, daß Fasern mit einem mittleren Faserdurchmesser von  $<6 \mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,2  $\mu\text{m}$  bis 6  $\mu\text{m}$ , dadurch erzeugt werden, daß die Schmelzeströme durch ein im wesentlichen parallel dazu strömendes, längs einer Zone von 2 mm bis 100 mm, vorzugsweise 2 mm bis 50 mm, und in einem lateralen Abstand von 2 mm bis 30 mm von den Austrittsbohrungen Schall- oder Überschallgeschwindigkeit erreichendes gasförmiges Medium ausgezogen und unter die Schmelztemperatur abgekühlt werden, wobei durch gleichzeitige Deformation und Abkühlung amorphe Fein- bzw. Feinstfasern endlicher Länge entstehen, die zu einem Faservlies oder Faserhaufwerk abgelegt werden.

2. Fasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelzeströme zusätzlich durch Einwirkung eines auf die Schmelzeströme im wesentlichen längs einer Zone von 1 mm bis 30 mm,

vorzugsweise 2 mm bis 10 mm, im Anschluß an die Austrittsbohrungen einwirkendes statisches Druckgefälle ausgezogen werden.

3. Fasern nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern aus Schmelzen mit einer Spinnviskosität von 2 Pas bis 250 Pas, vorzugsweise 80 Pas bis 150 Pas, und bei einer Schmelztemperatur von  $T_s = 310^\circ\text{C}$  erzeugt werden.

4. Fasern nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Faserdurchmesserverteilung einer engen Gaußschen Verteilung mit einem Variationskoeffizient  $<50\%$ , vorzugsweise zwischen  $10\%$  und  $35\%$ , gehorcht und die Fasern ohne thermische Fixierung eine Festigkeit von 0,4 bis 1,1 GPa und eine Dehnung von  $20\%$  bis  $80\%$  und nach thermischer Fixierung unter Spannung eine Festigkeit von 0,6 GPa bis 1,1 GPa und eine Dehnung von  $10\%$  bis  $30\%$  aufweisen.

5. Verfahren zur Herstellung von Polymer-Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß aus Spinnbohrungen austretende Polymer-Schmelzeströme auf der Basis von Polyphenylsulfid (PPS) unter der Einwirkung eines parallel dazu strömenden Inertgases mit einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  bis  $280^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $80^\circ\text{C}$  bis  $200^\circ\text{C}$ , zu endlich langen Feinfasern ausgezogen und unter die Schmelztemperatur abgekühlt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß durch Verwendung heißer Inertgase eine thermische Fixierung der Faser direkt im Anschluß an den Faserbildungsprozeß erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern einer thermischen Fixierung mittels Kalanders oder durch Inertgase bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  bis  $260^\circ\text{C}$  vorzugsweise in mehreren Stufen unterzogen werden.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial für die Polymerschmelze Mischungen von PPS und Polybutylenterephthalat mit einem Mischungsverhältnis von 2:1 bis 10:1, vorzugsweise 4:1 bis 8:1, verwendet werden.

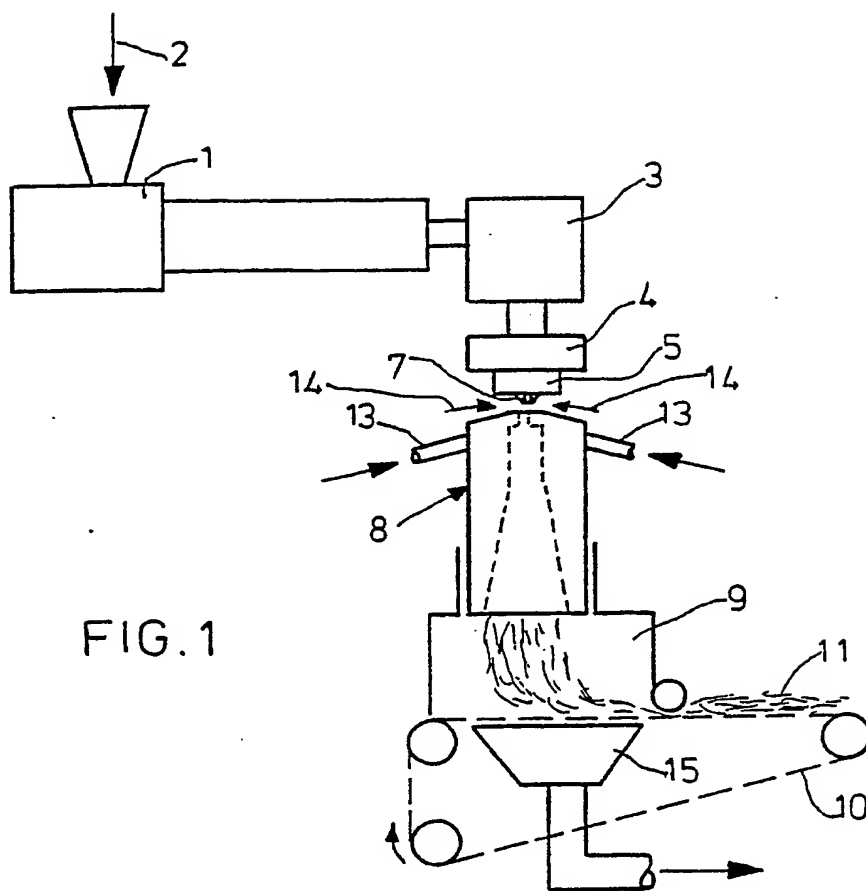


FIG. 1

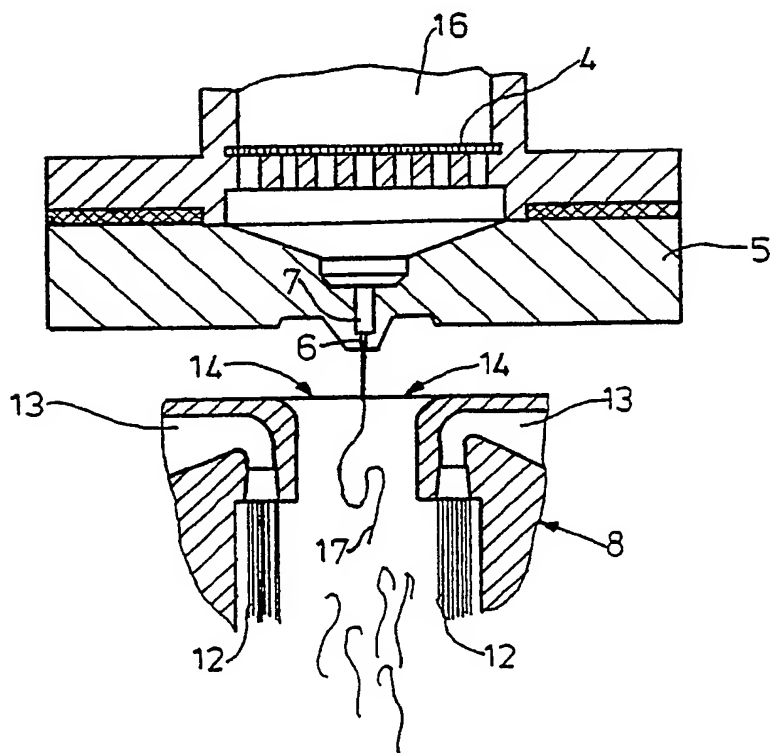
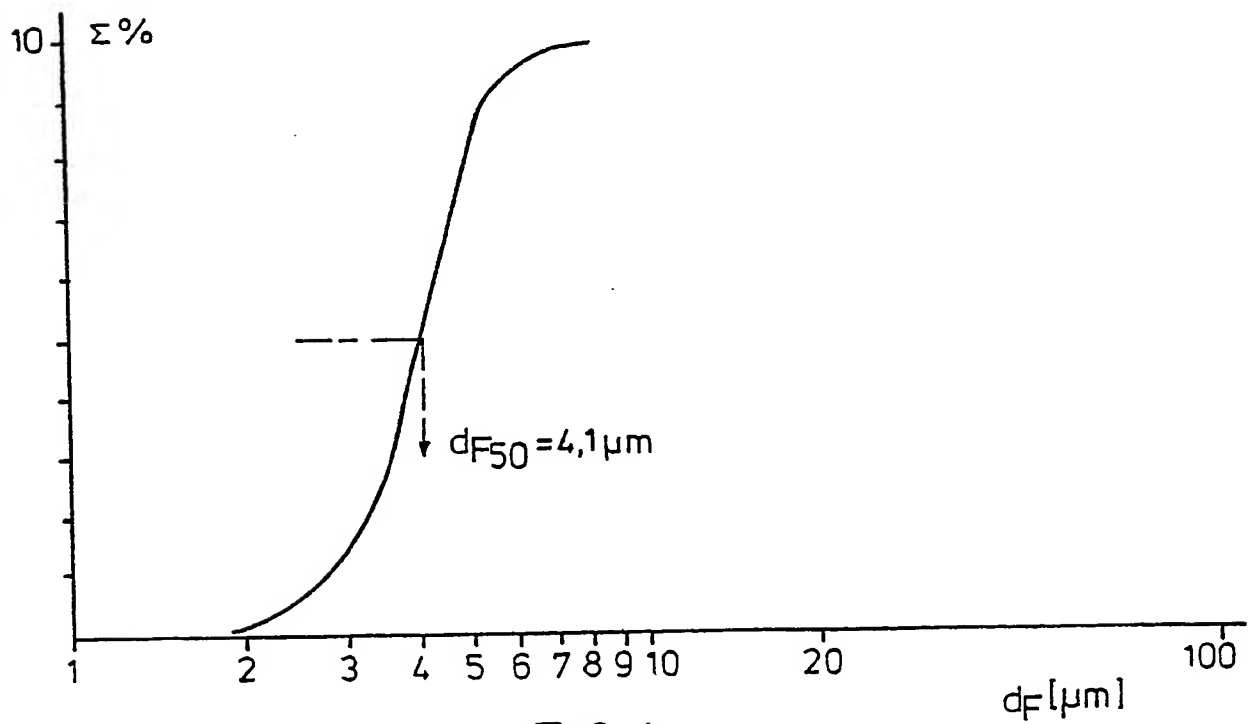
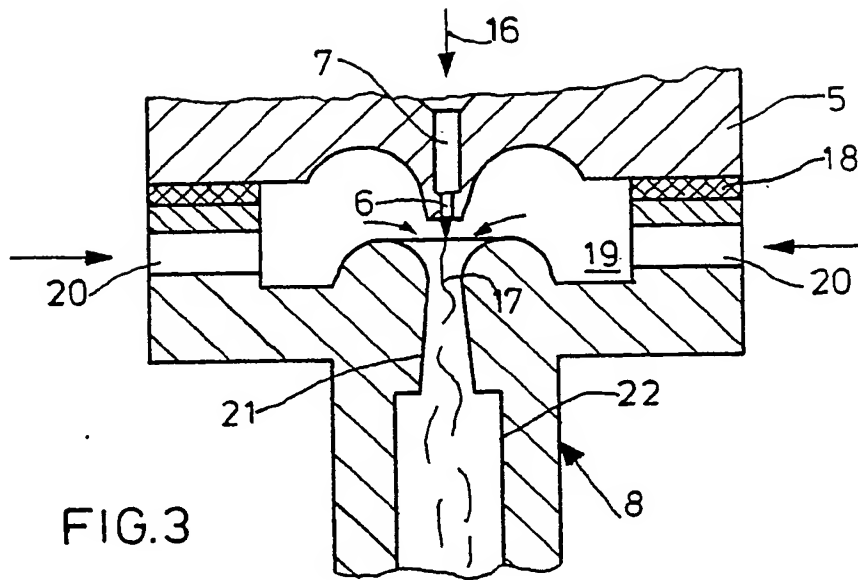


FIG. 2



(2) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(2\*) Anmeldenummer: 89104664.1

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: D04H 1/56

(22) Anmeldetag: 16.03.89

(30) Priorität: 29.03.88 DE 3810596

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.11.89 Patentblatt 89/44

(94) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE ES FR GB IT NL

(28) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 08.08.90 Patentblatt 90/32

(71) Anmelder: BAYER AG

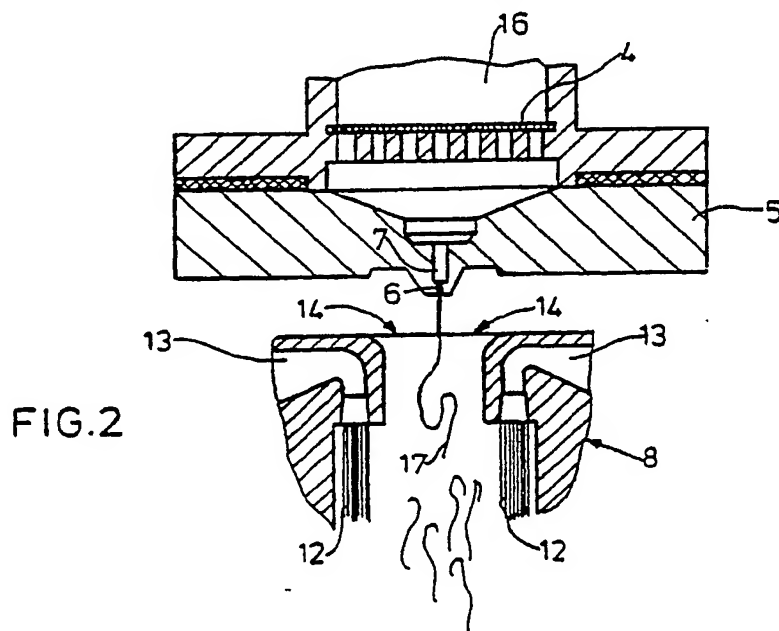
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Nyssen, Peter-Roger, Dipl.-Ing.  
Magnolienstrasse 6  
D-4047 Dormagen 11(DE)  
Erfinder: Wagner, Wolfram, Dr.  
Zeisigstrasse 9  
D-4047 Dormagen 1(DE)

(94) **Feinstfasern aus Polyphenylensulfid.**

(57) Fasern, Faservliese oder Faserhautwerke aus Polyphenylensulfid (PPS) bzw. aus Mischungen von PPS mit anderen Polymeren werden durch einen Schmelzspinnprozeß erzeugt, bei dem die Schmelzefäden durch ein im wesentlichen parallel dazu mit Schall- oder Überschallgeschwindigkeit strömen-

des gasförmiges Medium ausgezogen und unter die Schmelzetemperatur abgekühlt werden, wobei durch gleichzeitige Deformation und Abkühlung amorphe Fein- bzw. Feinstfasern (17) endlicher Länge entstehen, die zu einem Faservlies oder Faserhautwerk abgelegt werden.



EP 0 339 240 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 10 4664

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	EP-A-56418 (TORAY) * Seite 2-4; Ansprüche 7, 11-15 *	1-7	D04H1/56
A	US-A-3898204 (JAMES N. SHORT) * das ganze Dokument *	1-4	
A	FR-A-2393085 (CELANESE) * Seiten 1,10 - 14; Anspruch 1; Figuren 3A, 4A *	1, 2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			D04H D01F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05 JUNI 1990	
		Prüfer DURAND, F.C.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE: X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)